

Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets



(11) **EP 1 077 244 A2**

(12)

## EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(43) Veröffentlichungstag:  
21.02.2001 Patentblatt 2001/08

(51) Int. Cl. 7: C09J 107/00, C09J 161/04

(21) Anmeldenummer: 00116584.4

(22) Anmeldetag: 01.08.2000

(84) Benannte Vertragsstaaten:  
AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU  
MC NL PT SE  
Benannte Erstreckungsstaaten:  
AL LT LV MK RO SI

(30) Priorität: 18.08.1999 DE 19939074

(71) Anmelder: Beiersdorf AG  
20245 Hamburg (DE)

(72) Erfinder:  
• Burmelster, Axel  
22307 Hamburg (DE)  
• Hansen, Sven  
20255 Hamburg (DE)  
• Leydecker, Heiko  
24730 Neustadt/Holstein (DE)  
• Kreft, Christian  
21077 Hamburg (DE)  
• Stähr, Jochen  
30179 Hannover (DE)

(54) **Verwendung von reaktiven Phenolharzen bei der Herstellung von hochviskosen selbstklebenden Massen**

(57) Schmelzhaftkleber auf der Basis eines oder mehrerer nicht-thermoplastischer Elastomerer, mindestens bestehend aus 100 Masseteilen des oder der nichtthermoplastischen Elastomere, 1 bis 200 Masseteilen eines oder mehrerer klebrigmachender Harze, 1 bis 100 Masseteilen eines oder mehrerer reaktiver Phenolharze mit Methylolgehalten von 1 bis 20 Gew.-% bezogen auf das reaktive Phenolharz, 1 bis 100 Masseteilen von beschleunigenden Substanzen.

EP 1 077 244 A2

**Beschreibung**

**[0001]** Die vorliegende Erfindung bezieht sich auf die Verwendung von reaktiven Phenolharzen zur chemisch/thermischen Vernetzung von druckempfindlichen Schmelzhaftklebern (pressure sensitive adhesives, PSA) auf Basis nicht-thermoplastischer Elastomerer, wie zum Beispiel Naturkautschuk, unter Verwendung von klebrigmachenden Harzen, gegebenenfalls Füllstoffen und Weichmachern und auf die Beschichtung dieser Schmelzhaftkleber zur Herstellung von selbstklebenden Artikeln, insbesondere zur Herstellung hochleistungsfähiger selbstklebender Artikel wie Bänder oder Etiketten.

**[0002]** Aus der herkömmlichen Technologie der lösemittelbasierten Herstellung und Beschichtung beispielsweise von Naturkautschuk-Haftklebern ist der Einsatz reaktiver Phenolharze zur Vernetzung der Klebmassen bekannt.

**[0003]** Zur Beschleunigung dieser Reaktion sind organometallische Derivate von Metallen der Gruppe IV des Periodensystems, anorganische Aktivatoren (Zinkoxid, Zinkresinate) sowie Säuren als geeignet beschrieben.

**[0004]** Andere Vulkanisationsbeschleuniger sind in den Seitenketten halogenierte reaktive Phenolharze, Polychloroprene, Chlorparaffine, Zink-Stearate und Metallchloride wie zum Beispiel Zn-II-Chlorid,  $\text{SnCl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{FeCl}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ .

**[0005]** In Schmelzhaftklebern auf der Basis nicht-thermoplastischer Elastomerer jedoch ist die Verwendung der bekannten thermischen Vernetzungssysteme bisher nicht möglich, da es bei der Herstellung zu Prozeßproblemen kommt.

Dieser Stand der Technik ist beispielsweise in „Donatas Satas, Handbook of Pressure Sensitive Adhesive Technology“, Second Edition, New York 1989, S. 363, oder Werner Hofmann, „Vulkanisation und Vulkanisationshilfsmittel“, 1965, BAYER, ausführlich dargestellt.

**[0006]** Die in den letzten Jahren entwickelten Schmelzhaftkleber auf der Polymerbasis nichtthermoplastischer Elastomerer, wie zum Beispiel Naturkautschuk oder anderer hochmolekularer Kautschuke, weisen ohne Vernetzungsschritt nach der Beschichtung eine für die meisten Anwendungen ungenügende Kohäsion auf. Diese äußert sich in mangelnder Scherfestigkeit der so gefertigten selbstklebenden Bänder und kann sogar zur Ausbildung von störenden Kleberrückständen führen, welche eine gewünschte rückstandsfreie Wiederablösbarkeit nach dem Gebrauch unmöglich machen.

**[0007]** Dieser Mangel verhinderte über lange Jahre hinweg den Einsatz von Schmelzhaftklebern auf der Basis von Naturkautschuk in den traditionell stark von Naturkautschuk dominierten Einsatzgebieten von Selbstklebebändern, wie den Masking Tapes oder den Verpackungsklebebändern.

**[0008]** Die bisher für Schmelzhaftkleber auf Basis nicht-thermoplastischer Elastomerer eingesetzten Vernetzungsverfahren mittels ionisierender Strahlung (Elektronenstrahlen = ESH oder Ultraviolettes Licht = UV) erfordern das Vorhandensein von entsprechenden kostenintensiven Anlagen wie Strahlenquellen und aufwendigen Schutzeinrichtungen, zumal bei größeren Schichtdicken.

**[0009]** Darüber hinaus ist die UV-Vernetzung bei vielen üblichen Bestandteilen wie Füllstoffen, nicht transparenten Harzen und Pigmenten sowie im Falle dicker Kleberschichten nur äußerst begrenzt einsetzbar.

**[0010]** Der Einsatz von ausschließlich nicht-thermoplastischen Kautschuken als Elastomerkomponente in der Haftkleberrezeptierung mit dem bestehenden Kostenvorteil, den zum Beispiel Naturkautschuke gegenüber den handelsüblichen Blockcopolymeren aufweisen, und den herausragenden Eigenschaften, insbesondere der Scherfestigkeit des Naturkautschuks und entsprechender Synthesekautschuke, sowie Verfahren der Herstellung, der Beschichtung und der Vernetzung von Schmelzhaftklebern auf Basis nicht-thermoplastischer Elastomerer werden auch in den Patenten WO 94 11 175 A1, WO 95 25 774 A1, WO 97 07 963 A1 und entsprechend US 5,539,033, US 5,550,175 sowie EP 0 751 980 B1 und EP 0 668 819 B1 ausführlich dargestellt.

Hierbei werden die in der Haftklebertechnik gebräuchlichen Zusätze wie Tackifier-Harze, Weichmacher und Füllstoffe beschrieben.

**[0011]** Das jeweils offenbarte Herstellungsverfahren basiert auf einem Doppelschneckenextruder, der bei der gewählten Prozeßführung über Mastikation des Kautschuks und anschließender stufenweise Zugabe der einzelnen Zusätze mit einer entsprechenden Temperaturführung die Compoundierung zu einer homogenen Haftkleberabmischung ermöglicht.

Ausführlich wird der dem eigentlichen Herstellprozeß vorgeschaltete Mastikationsschritt des Kautschuks beschrieben. Er ist notwendig und charakteristisch für das gewählte Verfahren, da er bei der dort gewählten Technologie unumgänglich für die nachfolgende Aufnahme der weiteren Komponenten und für die Extrudierbarkeit des fertig abgemischten Schmelzhaftklebers ist. Beschrieben wird auch die Einspeisung von Luftsauerstoff, wie sie von R. Brzoskowski, J.L. und B. Kalvani in Kunststoffe 80 (8), (1990), S. 922 ff., empfohlen wird, um die Kautschukmastikation zu beschleunigen.

**[0012]** Diese Verfahrensweise macht den nachfolgenden Schritt der Elektronenstrahlvernetzung (ESH) unumgänglich, ebenso wie den Einsatz von reaktiven Substanzen als ESH-Promotoren zum Erzielen einer effektiven Vernetzungsausbeute.

**[0013]** Beide Verfahrensschritte sind in den genannten Patenten beschrieben, die gewählten ESH-Promotoren neigen aber auch zu unerwünschten chemischen Vernetzungsreaktionen unter erhöhten Temperaturen, dies limitiert den Einsatz bestimmter klebrigmachender Harze.

- [0013] Aufgrund der unvermeidbaren hohen Produkttemperaturen verbletet eine Compoundierung im Doppelschneckenextruder den Einsatz thermisch aktivierbarer Substanzen, die zur Vernetzung der Selbstklebmassen geeignet sind, wie zum Beispiel reaktiver (optional halogenierter) Phenolharze, Schwefel- oder Schwefelabspaltender Vernetzersysteme, weil es wegen der im Prozeß einsetzenden chemischen Vernetzungsreaktionen zu so erheblicher Viskositätserhöhung kommt, daß der resultierende Schmelzhaftkleber seine Streichfähigkeit einbüßt.
- [0014] In der Patentanmeldung JP 95 278 509 wird ein Selbstklebeband offenbart, bei dessen Herstellung Naturkautschuk auf ein mittleres Molekulargewicht von  $M_w = 100.000$  bis  $500.000$  mastiziert wird, um eine streichfähige homogene Mischung mit Kohlenwasserstoff-, Kolophonium-/derivat- oder Terpen-Harzen zu erhalten, die zwischen  $140^\circ\text{C}$  und  $200^\circ\text{C}$  mit einer Streichviskosität von  $10$  bis  $50 \times 10^3$  cps gut verarbeitbar ist, anschließend jedoch eine extrem hohe ESH-Dosis (40 Mrad) erfordert, um die für den Gebrauch notwendige Scherfestigkeit zu erhalten. Für Trägermaterialien wie imprägnierte und/oder geleimte Papiere sowie Gewebeträger auf Basis Zellwolle u.ä. ist das System wenig tauglich, da bei den erforderlich hohen Strahlendosen eine signifikante Trägerschädigung erfolgt.
- [0015] Nachteil der in den zitierten Dokumenten beschriebenen Vernetzungstechnologien (im wesentlichen ESH-Bestrahlung) ist neben der notwendigen Investition auch die Schädigung bestimmter empfindlicher Träger durch Elektronenstrahlen. Dieses kommt besonders im Falle von Papierträgern, Zellwollgeweben, silikonisierten Trennpapieren, vor allem aber im Falle von weitverbreiteten Folienmaterialien wie Polypropylen durch Verschlechterung der Reißdehnungseigenschaften zum Ausdruck.
- [0016] Viele handelsübliche PVC-Folien neigen außerdem unter ESH-Bestrahlung zu Verfärbungen, welche sich bei hellen oder transparenten Folienqualitäten nachteilig auswirken.
- [0017] Weiterhin werden viele der bei der Klebebandherstellung üblichen Releaselacke durch Elektronenbestrahlung geschädigt und damit in ihrer Wirkung beeinträchtigt. Dies kann im Extremfall zur Nichtabrollbarkeit von Klebebandrollen oder zur Nichtwiederverwendbarkeit von im Klebebandherstellungsprozeß benötigten Transfer-Trennpapieren führen.
- [0018] Einige Synthesekautschuke, wie Polyisobutylen (PIB), Butylkautschuk (IIR) und halogenierter Butylkautschuk (XIR) schließlich sind einer Elektronenstrahlenvernetzung nicht zugänglich und bauen unter Bestrahlung ab.
- [0019] Ein Weg zur Minimierung dieser Nachteile besteht in der Verwendung von bestimmten Substanzen, welche die benötigte Strahlendosis und damit die Begleitschäden mindern. Eine Reihe solcher Substanzen sind als ESH-Promotoren bekannt. Allerdings können ESH-Promotoren auch zu unerwünschten chemischen Vernetzungsreaktionen unter erhöhten Temperaturen neigen, dies begrenzt die Auswahl der für die Schmelzhaftkleberherstellung brauchbaren ESH-Promotoren und limitiert darüber hinaus den Einsatz bestimmter klebrigmachender Harze. Diese Restriktionen und bestimmte vorteilhafte Kombinationen von ESH-Promotoren und nichtvernetzenden phenolischen Klebharzen sind Gegenstand insbesondere der Schrift WO 97/07963.
- [0020] Der Einsatz von nicht-thermoplastischen Elastomeren wird ferner beschrieben in JP 95 331 197, wobei Naturkautschuk mit einem mittleren Molekulargewicht (Gewichtsmittel)  $M_w < 1$  Million g/mol mit aliphatischen, nichtreaktiven Kohlenwasserstoffharzen Verwendung findet, der mit blockierten Isocyanaten abgemischt, bei  $150^\circ\text{C}$  fünf Minuten lang vorvernetzt und nach anschließendem Ausstreichen auf PET-Folie bei  $180^\circ\text{C}$  mehrere Minuten (zum Beispiel 15 Minuten) lang ausgehärtet wird.
- [0021] Nachteil dieses Verfahrens ist einestells das bei der Vernetzungsreaktion freiwerdende Blockierungsmittel, welches einerseits, wenn es in dem Schmelzhaftkleber verbleibt, die Klebeigenschaften des Bandes in vielerlei Hinsicht beeinträchtigen kann, und andererseits beim Ausdampfen zu Beschichtungsdefekten wie Porositäten führt und aufwendige Technik zur Absaugung und Entfernung dieser Blockierungsmittel nötig macht.
- [0022] Von besonderem Nachteil ist aber die hohe Vernetzungstemperatur, welche temperaturempfindliche Träger wie viele Folien und Schäume prinzipiell ausschließt und im Falle von Papierträgern und Trennpapieren zur Versprödung führen kann.
- [0023] Zusammenfassend kann festgestellt werden, daß zur Vernetzung der bekannten Schmelzhaftkleber auf Basis nicht-thermoplastischer Elastomere entweder schädlich hohe Strahlendosen oder aber schädlich hohe Temperaturen bei langen Vernetzungszeiten benötigt werden und beides bei einer Vielzahl der üblichen Trägermaterialien Schädigungen zur Folge hat.
- [0024] Aufgabe der Erfindung ist es, hier Abhilfe zu schaffen und die ökonomischen Vorteile der lösemittelfreien Fertigung und Beschichtung von Schmelzhaftklebern auf Basis nichtthermoplastischer Elastomere mit den chemisch-thermischen Vernetzungsmöglichkeiten der konventionellen Lösemitteltechnologie für dicke, auch gefüllte und eingefärbte Schmelzhaftkleber mit hohen Schichtdicken auf strahlen- und temperaturempfindlichen Trägermaterialien zu verbinden sowie die Nachteile der gemäß dem Stand der Technik in Schmelzhaftklebern verwendbaren thermischen Vernetzer zu umgehen.
- [0025] Gelöst wird diese Aufgabe durch einen Schmelzhaftkleber, wie er im Hauptanspruch näher gekennzeichnet ist. Gegenstand der Unteransprüche sind vorteilhafte Fortführungen des Erfindungsgegenstandes, vorteilhafte Verwendungsmöglichkeiten sowie Verfahren zur Herstellung der mit dem Erfindungsgegenstand beschichteten Trägermaterialien.

**[0026]** Demgemäß beschreibt die Erfindung einen Schmelzhaftkleber auf der Basis eines oder mehrerer nicht-thermoplastischer Elastomerer, der sich zusammensetzt aus:

- 100 Masseteilen des oder der nicht-thermoplastischen Elastomere,
- 5 • 1 bis 200 Masseteilen eines oder mehrerer klebrigmachender Harze,
- 1 bis 100 Masseteilen eines oder mehrerer reaktiver, gegebenenfalls auch halogenerter Phenol-Formaldehydharze, wobei deren Methyolgehalt zwischen 1 und 20 Gew.-% und/oder deren Halogengehalt zwischen 1 und 20 Gew.-%, jeweils bezogen auf das reaktive Phenolharz, beträgt,
- 1 bis 100 Masseteilen Beschleunigersubstanzen.

10

**[0027]** Die Vernetzung von Schmelzhaftklebern auf der Basis nicht-thermoplastischer Elastomerer mit Phenol-Formaldehydharzen hat einen besonderen Vorteil darin, daß eine gewünschte rückstandsfreie Wiederablösbarkeit nach dem Gebrauch möglich gemacht wird.

**[0028]** Vorzugsweise weist das Elastomer beziehungsweise das Elastomergemisch eine mittlere Molmasse von 15 300.000 bis  $1,5 \cdot 10^6$  g/mol auf, wobei der Wert mit einer GPC-Messung als Gewichtsmittel bestimmt wird. Bei der GPC-Messung (Gelpermeationschromatographie, eine als Säulenchromatographie durchgeführte Flüssigkeitschromatographie) wird eine flüssige Phase mit dem gelösten Polymeren durch ein Gel gegeben. Kleinere Moleküle des Gelösten können in alle Poren eindringen (diffundieren), ihnen steht das gesamte Volumen der mobilen Phase in der Trennsäule zur Verfügung. Aus diesem Grund werden sie länger in der Säule zurückgehalten als die größeren 20 Moleküle. Solche Moleküle, die größer sind als die größten Poren des gequollenen Gels, können die Gelkörner nicht durchdringen und wandern an diesen vorbei; sie verlassen die Säule zuerst. Die Moleküle erscheinen daher im Eluat in der Reihenfolge abnehmender Molekülgröße. Da die Molekülgröße im allgemeinen der Molmasse proportional ist, bietet die Gelchromatographie die Möglichkeit zu Trennung und Reinigung von Substanzen verschiedener Molmassen und zur Molmassenbestimmung.

**[0029]** Weiter vorzugsweise zeigt der Schmelzhaftkleber in unvernetztem Zustand eine komplexe Viskosität von 25 10.000 bis 300.000 Pa\*s bei 0,1 rad/s und 110 °C, bevorzugt 30.000 bis 170.000 Pa\*s bei 0,1 rad/s und 110 °C, ganz besonders 40.000 bis 140.000 Pa\*s bei 0,1 rad/s und 110 °C.

**[0030]** Die nicht-thermoplastischen Elastomere sind vorteilhafterweise ausgewählt aus der folgenden Gruppe, und zwar einzeln oder in beliebiger Mischung:

30

- Naturkautschuke
- statistisch copolymerisierte Styrol-Butadien-Kautschuke (SBR)
- Butadien-Kautschuke (BR)
- synthetische Polyisoprene (IR)
- 35 • Butyl-Kautschuke (IIR)
- halogenierte Butyl-Kautschuke (XIIR)
- Etylen-Vinylacetat-Copolymeren (EVA).

**[0031]** In einer weiteren vorteilhaften Weiterbildung der Erfindung umfaßt der Schmelzhaftkleber einen Polymerblend von einem oder mehreren der nicht-thermoplastischen Elastomeren und einem oder mehreren thermoplastischen Elastomeren, wobei letztere wieder ausgewählt werden können aus der anschließenden Aufzählung, und zwar 40 einzeln oder in beliebiger Mischung:

- Polypropylene
- 45 • Polyethylene
- Metallocen-katalysierte Polyolefine
- Polyester
- Polystyrole
- Blockcopolymeren-Synthesekautschuke.

50

**[0032]** Als reaktive Phenolharze können auch Gemische aus reaktiven Phenolharzen eingesetzt werden, die sich durch unterschiedliche Reaktivität auszeichnen. Desweiteren können reaktive, halogenierte Phenolharze verwendet werden, die sich durch gesteigerte Reaktivität hervorheben.

**[0033]** Als reaktive Phenolharze, die zum Einsatz kommen können, sind folgende zu nennen, wobei die Aufzählung 55 nicht als abschließend zu verstehen ist.

Hersteller SCHENECTADY EUROPE S.A., Béthune, Frankreich

[0034]

5

Bezeichnung	Methylolgehalt Gew.-%
SP 103	12
SFP 121	17
SP 126	11
SP 134	16
SP 154	10
FRJ 551	14
SFP 183	15

10

15

20 Hersteller VIANOVA Resins GmbH, Wiesbaden

[0035]

25

Bezeichnung	Methylolgehalt Gew.-%
Vulkarasen PA 510	6-9
Vulkarasen PA 130	11-14

30

Hersteller SCHENECTADY EUROPE S.A., Béthune, Frankreich

(reaktive, bromierte Phenolharze)

35

[0036]

40

Bezeichnung	Methylolgehalt Gew.-%	Bromgehalt Gew.-%
SP 1055	10-14	3,5 - 4,5
SP 1056	7,5 - 11	6 - 9

45

[0037] Die Vernetzungsreaktion kann in der üblichen Weise auf dem offenen Band in Kanalanlagen bei geeigneter Temperaturführung erfolgen.

Weiterhin können die in der Klebebandproduktion oft genutzten Temperprozesse, wie sie beispielsweise zur Entspannung von Folienmaterialien nötig sind, für die Vernetzung der Schmelzhaftkleber genutzt werden oder die Vernetzung kann bei Raumtemperatur auf dem Band erfolgen.

50

[0038] Die Beschleunigersubstanzen sind insbesondere gewählt aus der Gruppe der organischen Säuren, insbesondere der säuregruppenhaltigen Harze, der Metalloxide, der Metallstearate, der Metallresinate, der Chlorparaffine, der Gruppe der Chloroprene, der chlorierten und bromierten Butylkautschuke oder der chloresulfonierten Polyethylene.

55

[0039] Dem Schmelzhaftkleber können Füllstoffe zugesetzt sein, die insbesondere ausgewählt werden können aus der Gruppe der Metalloxide, Kreiden, besonders bevorzugt der Kreiden mit spezifischen Oberflächen von 3 bis 20 m<sup>2</sup>/g, gefällter oder pyrogener Kieselsäuren, besonders bevorzugt der Kieselsäuren mit spezifischen Oberflächen von 20 bis 250 m<sup>2</sup>/g, bevorzugt 40 bis 200 m<sup>2</sup>/g, Voll- oder Hohlglaskugeln, besonders bevorzugt der Voll- oder Hohlglaskugeln mit dem mittleren Durchmesser von 3 bis 200 µm, bevorzugt 5 bis 135 µm, der Mikrobällons, der Ruße, besonders

bevorzugt der Ruße mit spezifischen Oberflächen von 20 bis 120 m<sup>2</sup>/g, und/oder der Glas- oder der Polymerfasern. Ebenso können die oberflächenmodifizierten Varianten der oben aufgeführten Füllstoffe Verwendung finden.

**[0040]** Bei den Mikrobällons handelt es sich um elastische, thermoplastische Hohlkugeln, die eine Polymerhülle aufweisen. Diese Kugeln sind mit niedrigsiedenden Flüssigkeiten oder verflüssigtem Gas gefüllt. Als Polymere für die Hülle sind insbesondere Acrylnitril, PVDC, PVC oder Acrylate geeignet. Als niedrigsiedende Flüssigkeit kommen Kohlenwasserstoffe wie die niederen Alkane, beispielsweise Pentan, als verflüssigtes Gas Chemikalien wie Isobutan in Frage.

Besonders vorteilhafte Eigenschaften zeigen sich, wenn es sich bei den Mikrobällons um solche handelt, die bei 25 °C einen Durchmesser aufweisen von 3 µm bis 40 µm, insbesondere 5 µm bis 20 µm.

10 Durch Wärmeeinwirkung dehnen sich die Kapseln irreversibel aus und expandieren dreidimensional. Die Expansion ist beendet, wenn der Innen- und Außendruck sich ausgleichen. So erzielt man einen geschlossenzelligen Schaumträger, welcher sich durch gutes Aufbläbverhalten und hohe Rückstellkräfte auszeichnet.

**[0041]** Nach der thermischen Expansion aufgrund erhöhter Temperatur weisen die Mikrobällons vorteilhafterweise einen Durchmesser von 20 µm bis 200 µm, insbesondere 40 µm bis 100 µm, auf.

15 Die Expansion kann dabei vor oder nach dem Einarbeiten in die Polymermatrix erfolgen, aber auch vor oder nach dem Einarbeiten in die Polymermatrix und dem Ausformen. Möglich ist, auch die Expansion nach dem Einarbeiten in die Polymermatrix und vor dem Ausformen vorzunehmen.

**[0042]** Die Füllstoffe sollten in Anteilen von 1 bis 300 Masseteilen bezogen auf 100 Anteile Elastomerer zugesetzt werden, und zwar einzeln oder in beliebiger Kombination der einzelnen Füllstoffe.

20 **[0043]** Weiterhin vorteilhaft ist die Zumischung von Weichmachern in den Schmelzhaftkleber, die wiederum insbesondere ausgewählt aus der Gruppe der paraffinischen oder naphthenischen Öle, besonders bevorzugt der paraffinischen oder naphthenischen Öle mit kinematischen Viskositäten bei 20 °C zwischen 40 und 255 mm<sup>2</sup>/s, der oligomeren Nitrilkautschuke, besonders bevorzugt der flüssigen Nitrilkautschuke mit ACN-Gehalt von 20 bis 40 Gew.-%, besonders 20 bis 35 Gew.-%, der flüssigen Isoprenkautschuke, besonders bevorzugt der Isoprenkautschuke mit Molmassen zwischen 10000 und 70000 g/mol, der Oligobutadiene, besonders bevorzugt der Oligobutadiene oder funktionalisierten Oligobutadiene mit Molmassen von 1.500 bis 70.000 g/mol, der Weichharze, besonders bevorzugt der Weichharze mit Molmassen von 100 bis 2000 g/mol, besonders 250 bis 1700 g/mol, der Wollfette oder der Raps- und Rhizinusöle.

30 **[0044]** Verwendung finden kann der erfindungsgemäße Schmelzhaftkleber zur Herstellung eines selbstklebenden Artikels, indem dieser auf ein bahnförmiges Material, zum Beispiel ein beidseitig antiadhäsiv beschichtetes Material, zumindest einseitig aufgetragen wird, wobei der Schmelzhaftkleber mit einem bevorzugtem Masseauftrag von 5 bis 3000 g/m<sup>2</sup>, besonders bevorzugt von 10 bis 200 g/m<sup>2</sup> beschichtet wird.

**[0045]** Bei dem bahnförmigen Material handelt es sich insbesondere um einen einseitig oder beidseitig beschichtetem Papiertträger oder einen einseitig oder beidseitig beschichtetem Polymerfolienträger, wobei der Masseauftrag zwischen 5 bis 200 g/m<sup>2</sup> und besonders von 10 bis 100 g/m<sup>2</sup> liegen kann.

**[0046]** Weiterhin können als Träger Gewebe oder Vliese aller Art eingesetzt werden.

40 **[0047]** Verfestigte Vliese werden beispielsweise auf Nähwirkmaschinen des Typs „Malivlies“ der Firma Malimo hergestellt und sind unter anderem bei den Firmen Naue Fasertechnik und Tectex GmbH beziehbar. Ein Malivlies ist dadurch gekennzeichnet, daß ein Querfaservlies durch die Bildung von Maschen aus Fasern des Vlieses verfestigt wird.

Als Träger kann weiterhin ein Vlies vom Typ Kunitvlies oder Multiknitvlies verwendet werden. Ein Kunitvlies ist dadurch gekennzeichnet, daß es aus der Verarbeitung eines längsorientierten Faservlieses zu einem Flächengebilde hervorgeht, das auf einer Seite Maschen und auf der anderen Maschenstege oder Polfaser-Falten aufweist, aber weder Fäden noch vorgefertigte Flächengebilde besitzt. Auch ein derartiges Vlies wird beispielsweise auf Nähwirkmaschinen des Typs „Kunitvlies“ der Firma Karl Mayer, ehemals Malimo, schon seit längerer Zeit hergestellt. Ein weiteres kennzeichnendes Merkmal dieses Vlieses besteht darin, daß es als Längsfaservlies in Längsrichtung hohe Zugkräfte aufnehmen kann. Ein Multiknitvlies ist gegenüber dem Kunitvlies dadurch gekennzeichnet, daß das Vlies durch das beidseitige Durchstechen mit Nadeln sowohl auf der Oberals auch auf der Unterseite verfestigt ist.

50 Schließlich sind auch Nähvliese geeignet. Ein Nähvlies wird aus einem Vliesmaterial mit einer Vielzahl parallel zueinander verlaufender Nähte gebildet. Diese Nähte entstehen durch das Einnähen oder Nähwirken von textilen Fäden. Für diesen Typ Vlies sind Nähwirkmaschinen des Typs „Maliwatt“ der Firma Karl Mayer, ehemals Malimo, bekannt.

**[0048]** Als Ausgangsmaterialien für den textilen Träger sind insbesondere Polyester-, Polypropylen- oder Baumwollfasern vorgesehen. Die vorliegende Erfindung ist aber nicht auf die genannten Materialien beschränkt, sondern es können eine Vielzahl weiterer Fasern zur Herstellung des Vlieses eingesetzt werden.

55 **[0049]** Genadelte, naßgelegte beziehungsweise luft- und/oder wasserstrahlverfestigte Vliese können beispielsweise bei der Firma Freudenberg bezogen werden.

**[0050]** Als besonders geeignet zeigen sich dabei Dicken des Schmelzhaftklebers auf dem bahnförmigen Material zwischen 5 µm und 3000 µm, vorzugsweise zwischen 15 µm und 150 µm.

[0051] Darüber hinaus kann der Schmelzhaftkleber auf einem beidseitig antiadhäsiv beschichtetes Trennpapier in einer Dicke aufgetragen sein von 20 µm bis 3000 µm, besonders 40 µm bis 1500 µm.

[0052] Ein besonders geeignetes Verfahren zur Herstellung von den oben dargelegten selbstklebenden Artikeln, insbesondere zur Herstellung hochleistungsfähiger selbstklebender Artikel wie Bänder oder Etiketten, besteht darin, die Beschichtung des Schmelzhaftklebers mit Hilfe eines Mehrwalzenauftragswerkes durchzuführen, das zwei bis fünf Walzen aufweist.

#### Beispiele

[0053] Die folgenden Beispiele sollen die erfindungsgemäße Verwendung von reaktiven, durch zusätzliche Substanzen aktivierte und in ihrer Vernetzerwirkung beschleunigten Phenolformaldehydharzen zur chemischen Vernetzung von Naturkautschuk-Schmelzhaftklebern illustrieren, ohne die Erfindung einzuschränken.

[0054] Die eingesetzten Prüfmethode sind im folgenden kurz charakterisiert:

[0055] Die klebtechnischen Prüfungen der Klebebandmuster wurden jeweils nach 24 h Lagerzeit bei Raumtemperatur und vergleichend je nach Beispiel nach 7-tägiger Temperung bei 70 °C durchgeführt, wobei die getemperten Muster zusätzlich vor den Messungen zwecks Vergleichbarkeit der Meßergebnisse 24h bei 23 °C und 50 % Luftfeuchtigkeit gelagert wurden.

#### Prüfmethode 1: Klebkraft

[0056] Die Klebkraft (Schälfestigkeit) der Klebebandmuster wurde nach AFERA 4001 bestimmt. Sinkende Klebkraftwerte sind im allgemeinen ein Zeichen für zunehmenden Vernetzungsgrad des Schmelzhaftklebers.

#### Prüfmethode 2: Scherfestigkeit

[0057] Die Scherfestigkeit der untersuchten Klebebandmuster wurde nach PSTC 7 (Holding Power) bestimmt. Alle angegebenen Werte wurden bei Raumtemperatur und der angegebenen Belastung von 20 N mit einer Verklebungsfläche von 20x13 mm<sup>2</sup> bestimmt. Die Ergebnisse sind in Minuten Haltezeit angegeben.

[0058] Ein Anstieg der Scherstandzeiten bedeutet im untersuchten Bereich für ein- und dieselbe Schmelzhaftkleberrezeptur einen höheren Vernetzungsgrad beziehungsweise eine höhere Kohäsion.

[0059] Im weiteren Sinne muß auch die Betrachtung der Versagensart erfolgen, wobei gilt:

- untervernetzte (schwach kohäsive) Schmelzhaftkleber: kurze Scherstandzeiten bei kohäsivem Versagen
- optimal vernetzte Schmelzhaftkleber: lange Scherstandzeiten
- übervernetzte (zu kohäsive) Schmelzhaftkleber: kurze Scherstandzeiten durch adhäsives Versagen

#### Prüfmethode 3: Gelgehalt

[0060] Der Vernetzungsgrad des bereits beschichteten Naturkautschuk-Schmelzhaftklebers wurde auf dem fertigen Klebeband durch den Gelgehalt des Schmelzhaftklebers bestimmt. Hierzu wurden Klebebandproben in Stücken von 20 cm<sup>2</sup> ausgestanzt und in einem Beutel aus Polyethylen-Spinnvlies (Tyvek der Firma Du Pont mit einem Flächen-gewicht von ca. 55 g/cm<sup>2</sup>) eingeschweißt. Die Muster wurden 3 Tage unter Schütteln bei Raumtemperatur mit Toluol extrahiert. Das Toluol wurde täglich gewechselt. Nach erfolgter Extraktion wurde das Toluol gegen Hexan/Heptan ausgetauscht und die Proben bei 110 °C getrocknet. Der Gelanteil wurde durch Differenzwägungen bestimmt, wobei die Extraktionsverluste des Spinnvlieses und des Trägers berücksichtigt wurden. Das Ergebnis wird als Gelwert in Prozent, wobei das anfangs unvernetzte Elastomere zu 100 % gesetzt wird, angegeben.

#### Prüfmethode 4: Quelltest

[0061] In einer vereinfachten Prozedur kann der Vernetzungsgrad des Schmelzhaftklebers auf der Polymerbasis nicht-thermoplastischer Elastomere auch vergleichend aus Quellungsmessungen bestimmt werden.

[0062] Hierzu wird ein Klebebandstreifen für 10 Minuten in Siedegrenzbenzin 60/95 gelegt und anschließend visuell und mechanisch mit einem Spatel auf Vorhandensein und auf Konsistenz des auf dem Band verbleibenden gequollenen Schmelzhaftkleber-Geles untersucht.

[0063] Das Ergebnis wird als „Quelltest“ angegeben und umfaßt eine Skala von 0 bis 6.

[0064] Es bedeuten:

5	Quelltestnote	Gelkonsistenz bei Quelltest	Entspricht Gelgehalt nach Methode 4 [%]
	0	Masseschicht auflösend und schlammig d.h. Vernetzung nicht erkennbar	0 - 5
	1	Starkes Quellen, Masse stark schleimig und selbstablaufend d.h. sehr geringe Vernetzung	5 - 15
10	2	Starkes Quellen, Masse schleimig und leicht abschiebbar	15 - 25
	3	Gutes Quellen, Masse weniger schleimig und abschiebbar	25 - 35
	4	Schwaches Quellen, Masse kaum schleimig, noch abschiebbar	35 - 45
15	5	Kaum Quellen, Masse fast schichtbeständig und kaum abschiebbar	45 - 55
	6	Kein Quellen, Masse schichtbeständig und nur abkratzen	> 55

[0065] Die optimale Balance von Kohäsion und Adhäsion, ausgedrückt durch die Quelltestnote des jeweiligen Haftklebers, hängt von der Anwendung des konkreten Klebebandes ab. Für Allzweck-Maskierbänder beträgt die optimale Quelltestnote beispielsweise 2-3, für Hochtemperatur-Maskierbänder mit Temperaturbeständigkeiten größer 140 °C beträgt die optimale Quelltestnote 4-5.

#### Prüfmethode 5: Viskoelastische Eigenschaften von Schmelzhaftklebern:

[0066] Schließlich läßt sich der Vernetzungsgrad eines gegebenen Schmelzhaftklebers sehr einfach aus der Messung seiner viskoelastischen Eigenschaften bestimmen. Die Bewertung dieser Messergebnisse erfordert jeweils den Vergleich mit dem unvernetzten Zustand des Schmelzhaftklebers, da die Rezeptur hier starken Einfluß auf die absoluten Meßwerte hat. Als Vernetzungsmaß können sowohl das Verhältnis der Viskosität des vernetzten Schmelzhaftklebers zu der Viskosität des unvernetzten Schmelzhaftklebers als auch das entsprechende Verhältnis der Verlust-Winkel, üblicherweise ausgedrückt als  $\tan \delta$ , angegeben werden.

[0067] Zur Bestimmung der viskoelastischen Eigenschaften von Schmelzhaftklebern wurden dynamisch-mechanische Messungen in Torsionsrheometern durchgeführt, wobei oszillierende Verformungen vorgegeben und resultierende Schubspannungen gemessen wurden (siehe hierzu zum Beispiel W.M. Kulicke „Fließverhalten von Stoffen und Stoffgemischen“, Hüthig und Wepf, 1986).

[0068] In den Beispielen wurde ein Gerät des Typs RDA II (Rheometric Dynamic Analyzer II der Rheometric Scientific GmbH, ein Torsionsrheometer mit Platte/Platte-Meßsystem, benutzt. In das Meßsystem wurde eine präparierte, plane, blasenfreie Probe des Schmelzhaftklebers von 1,5 mm Schichtdicke eingebracht. Die Messung erfolgte im Temperaturbereich von -50 °C bis +200 °C und einem Frequenzbereich von 0,1 rad/s bis 100 rad/s bei konstanter Normalkraft von 150g.

Die Meßwerterfassung erfolgte rechnergestützt, die viskoelastischen Eigenschaften (Speichermodul  $G'$ , des Verlustmodul  $G''$ , Verlustwinkel  $\tan \delta$ , komplexe Viskosität  $\eta^*$ ) des Schmelzhaftklebers wurden für die angegebenen Temperatur- und Frequenzbereiche in üblicher Weise aus Höhe und Zeitverlauf der gemessenen Schubspannungen ermittelt.

[0069] Messungen dieser Art können sowohl an präparierten Schmelzhaftkleberproben als auch an vollständigen Klebebändern durchgeführt werden, wobei in letzterem Falle Klebebandproben bis zum Erreichen der geeigneten Schichtdicke aufeinanderlaminiert werden müssen und die Trägerseite der obersten Schicht mit Hilfe eines geeigneten Konstruktivklebers an der entsprechenden Platte des Meßsystems befestigt werden muß.

#### Prüfmethode 6: Verarbeitungsviskosität des Schmelzhaftklebers

[0070] Um schnelle Aussagen über die viskoelastische Eigenschaften eines Schmelzhaftklebers, insbesondere des Abbau- beziehungsweise Vernetzungsgrades des Gerüstpolymeren, während der Fertigung zu erhalten, werden dynamisch-mechanische Messungen gemäß oben beschriebener Prüfmethode 5 im Frequenzbereich 0,1 rad/s bis 100 rad/s bei konstanter Normalkraft von 150g durchgeführt, die Meßtemperatur jedoch konstant bei 110 °C belassen. Die Schmelzhaftkleberproben werden im Meßsystem vor der Messung 7 min bei 110 °C vortemperierte.

Der Wert der komplexen Viskosität bei einer Frequenz von 0,1 rad/s und einer Temperatur von 110 °C gibt bei identischer Rezeptur Aufschluß über die Kohäsivität beziehungsweise Vernetzungsgrades des Schmelzhaftklebers.

[0071] Zur Quantifizierung des Vernetzungsgrades wird die Vernetzungszahl VZ als Verhältnis der jeweiligen kom-



plexen Viskosität der vernetzten Schmelzhaftkleberrezeptur zur komplexen Viskosität der unvernetzten Schmelzhaftkleberrezeptur eingeführt:

$VZ = \text{Viskosität des vernetzten Schmelzhaftklebers} / \text{Viskosität des unvernetzten Schmelzhaftklebers}$ .

5

Prüfmethode 7: Molmassenbestimmung mittels Gelpermeationschromatographie

[0072] Die Molmassen in den Naturkautschuk-Schmelzhaftklebern enthaltenen Elastomeranteils wurde ausschließlich an unvernetzten Schmelzhaftkleberproben bestimmt, die Molmassenbestimmung erfolgte mittels GPC an Polystyrolstandard mit folgendem Meßsystem

10

Eluent:	Tetrahydrofuran (THF) p.a.
Säulen:	PSS-SDV, 5µm 103 Å, ID 8.0 mm x 300 mm
Vorsäule:	PSS-SDV, 5µm 105 Å, ID 8.0 mm x 300 mm PSS-SDV, 5µm 106 Å, ID 8.0 mm x 300 mm
15 Pumpe:	TSP P200
Fluß:	1.0 ml/min
Injektionssystem:	TSP AS3000 mit 100 ml Injektionsvolumen
Temperatur:	25 °C
Detektoren:	TSP UV 2000 UV/VIS Detektor bei 254 nm Shodex Differentialfraktionmeter RI 71
20 Auswertung:	PSS- WinGPC Version 4.02

[0073] In den Beispielen P1 bis P3 wurde einstufig oder mehrstufig jeweils ein Naturkautschuk-Schmelzhaftkleber der Brutto-Rezeptur PA hergestellt. Alle Rezepturen sind in phr angegeben, das heißt im Bezug auf 100 Masseteile Naturkautschuk.

25

[0074] Es wurden eingesetzt:

Naturkautschuk	SVR 5L (zu beziehen bei Fa. Weber Schaer, Hamburg)
Klebstoff	„Staybelite Resin“, ein hydriertes Kolophoniumharz (HerHERCULES) und
30 Füllstoff	HERCOTAC 205, ein aromatisch modifiziertes aliphatisches Kohlenwasserstoffharz (Fa. Hercules BV, Rijswijk, NL)
Phenolvernetzungscharz	Zinkoxid „Silox Actif“ des Herstellers SILOX, Belgien
Alterungsschutzmittel	ein octyl-Phenolformaldehydharz mit einem Methylolgehalt von 6 bis 9 Gew.-% („Vulkarezen PA 510“ des Herstellers HOECHST)
35	Lowinox <sup>®</sup> 22M46, ein 2,2-Methylen-bis-[6-(1,1-dimethylethyl)-4-methyl-phenol]] von der Firma GREAT LAKES

[0075] In den Beispielen P4 bis P6 wurden neben bereits beschriebenen Rezepturbestandteilen das Polyterpenharz auf β-Pinen-Basis („Dercolyte S 115“ des Herstellers Les Dérivés Résiniques & Terpéniques, Dax/Frankreich) und als Weichmacher das paraffinische Weißöl „Ondina G 17“ des Herstellers Deutsche SHELL AG, Hamburg),

40

im Beispiel P4 zusätzlich ein Polychloroprenkautschuk des Herstellers DU PONT („Neoprene WRT“),

im Beispiel P5 zusätzlich ein chloriertes Copolymer aus Isobutylen und Isoprene mit der Bezeichnung „EXXON<sup>®</sup> Chlorobutyl“ des Herstellers EXXON,

45

als halogenierter Kautschuk wurde in dem Beispiel P6 zusätzlich ein bromierter Butylkautschuk „Polysar Brombutyl X2“ des Herstellers BAYER, Leverkusen eingesetzt,

in dem Beispiel P8 das reaktive Brom-Phenolharz „SP 1056“ (Kondensationsprodukt aus Octyl-Phenol und Formaldehyd mit einem Methylolgehalt von 9 bis 13 Gew.-% und einem Bromgehalt von 6-9 Gew.-% des Herstellers SCHENECTADY EUROPE S.A., 62404 Bethune Cédex, Frankreich

50

verwendet.

[0076] Der Naturkautschuk wurde vor der Verwendung granuliert, und zwar in einem Granulator der Fa. Pallmann unter Verwendung von geringen Mengen Talkums als Trennmittel. Die synthetischen Kautschuke wurden ebenfalls in Granulatform eingesetzt.

55

[0077] Die batchweise, wie in den Beispiel P1 und P2, oder kontinuierlich, wie in dem Beispiel P3, hergestellten Naturkautschuk-Schmelzhaftkleber wurden sofort nach ihrer Herstellung unter Verwendung eines biegesteifen 2-Wal-

zenauftragswerks beschichtet, Die Beschichtung des Schmelzhaftklebers erfolgte nach dem oben geschilderten 2-Walzenauftragsverfahren auf einen schwachgekrepten, nach branchenüblichen Verfahren imprägnierten, mit Release- und Primerschicht ausgerüsteten Papierträger mit einer Kleberschichtdicke von 50 µm. Zwischen der ersten und der zweiten bahnführenden Beschichtungswalze wurde gemäß der Auftragsdicke ein Beschichtungsspalt eingestellt. Die erste Walze war auf 140 °C temperiert, die bahnführende Walze auf 60 bis 80 °C. Der dem Walzenspalt zugeführte Naturkautschuk-Schmelzhaftkleber wies, je nach Beispiel, eine Temperatur von 70 °C bis 120 °C auf. Die Beschichtung erfolgte mit der dem jeweiligen Herstellverfahren angepassten Bahngeschwindigkeit. Im Falle der kontinuierlichen Schmelzhaftkleberherstellung in dem Beispiele P3 wurde der Naturkautschuk-Schmelzhaftkleber dem Walzenspalt mittels eines Gurtbandes oder Förderextruders zugeführt.

Rezeptur PA	
	phr
Naturkautschuk SVR 5L	100,00
Staybelite Resin	35,29
Hercotac 205	19,61
Vulkarsen PA 510	19,61
Silox actif	17,65
Lowinox <sup>®</sup> 22M46	3,92
Summe	196,08

#### Beispiel P1

[0078] In einem ersten Verfahrensschritt wurde ein Vorbatch hergestellt. Der Vorbatch wurde nach der als VB-PA bezeichneten Rezeptur in einem Banbury-Knetter des Typs GK 1,4 N der Firma Werner & Pfleiderer, Stuttgart, hergestellt.

Vorbatch-Rezeptur VB-PA	
	Phr
Naturkautschuk SVR 5L, granuliert	100,00
Harz Hercotac 205	19,61
Lowinox	3,92
Silox actif	17,65

[0079] Knetkammer und Rotoren waren auf 25 °C temperiert, die Schaufeldrehzahl betrug 50 min<sup>-1</sup>. Das Gesamtgewicht des Vorbatches betrug 1,1 kg. Alle Bestandteile wurden trocken vorvermischt und gemeinsam mit dem Weißöl dosiert. Eine Mischzeit von sechs Minuten war ausreichend für die Homogenisierung der Bestandteile des Vorbatches. [0080] In einem Verfahrensschritt 2 wurde der Naturkautschuk-Schmelzhaftkleber fertiggemischt. In einer Knetmaschine der Bauart LUK1.0 K3 der Firma Werner & Pfleiderer, Stuttgart, wurden hierzu dem Vorbatch alle weiteren Zuschlagsstoffe zugesetzt, so daß ein Naturkautschuk-Schmelzhaftkleber entsprechend der Bruttorezeptur PA resultierte. Der Vorbatch wurde ½ Minute geknetet, dann das gesamte Klebharz einschließlich des reaktiven Phenolharzes gemäß Rezeptur F-PA zugesetzt.

Rezeptur F-PA	
	phr
Vorbatch VB-PA	141,18
Staybelite Resin	35,29
Vulkarsen PA 510	19,61

[0081] Das Gesamtgewicht des Schmelzhaftklebers betrug 500 g. Die Kammertemperatur war während des gesamten Fertigmisch-Vorganges auf 80 °C eingestellt. Die Gesamtknetzeit betrug 10 Minuten.

#### Beispiel P2

[0082] Beispiel P1 wurde wiederholt.

Für die Vereinfachung des Entleerens wurde im zweiten Verfahrensschritt des Fertigmischens eine Knetmaschine der Bauart VI U 20 L der Firma Aachener Misch- und Knetmaschinen-Fabrik Peter Küpper, Aachen, mit Austragsschnecke benutzt. Der Vorbatch wurde ½ Minute geknetet, dann das gesamte Klebharz sowie das reaktive Phenolharz gemäß Rezeptur F-PA zugesetzt.

[0083] Das Gesamtgewicht des Schmelzhaftklebers betrug 12 kg. Die Kammertemperatur wurde auf 80 °C eingestellt. Die Gesamtknetzeit betrug 10 Minuten, die Entleerungszeit 7 Minuten.

#### Beispiel P3

[0084] Zur Herstellung des Naturkautschuk-Schmelzhaftklebers wurde ein Planetwalzenextruder der Firma ENTEX Rust & Mitschke mit drei Walzenzylindern benutzt. Der Durchmesser der Walzenzylinder betrug 70 mm. Der erste der Anlauffringe war mit radialen Bohrungen versehen, über welche die Flüssigkeiten mittels Dosierpumpen zugeführt wurden. Gravimetrische Dosierer, Dosierpumpen und die Drehzahl der Zentralspindel wurden so eingestellt, daß sich eine Produktate von 65 kg/h bei homogener Mischung ergab. Die Temperierung der einzelnen Walzenzylinder erfolgte so, daß sich eine Produkttemperatur von 80 °C ergab.

[0085] Die nach den Beispielen P1 bis P3 erhaltenen Klebeblätter vernetzen nach einer 7-tägigen Lagerung bei 70 °C und sind sämtlich als Abdeckklebeblätter mit kurzzeitiger Temperaturbelastbarkeit > 120°C geeignet.

#### Ergebnisse der Beispiele P1 bis P3

[0086]

	Lagerung 4 Tage bei Raumtemperatur	Lagerung 7 Tage bei 70°C	Meßmethode
Schertest 20 N auf Stahl [min]			PSTC 7
BEISPIEL P1	23	4226	
BEISPIEL P2	50	3850	
BEISPIEL P3	12	2112	
Klebkraft auf Stahl [N/cm]			AFERA 4001
BEISPIEL P1	4,1	3,7	
BEISPIEL P2	4,1	3,5	
BEISPIEL P3	4,5	4,0	
Gelwert			Prüfmethode 3

# EP 1 077 244 A2

(fortgesetzt)

	Lagerung 4 Tage bei Raumtemperatur	Lagerung 7 Tage bei 70°C	Meßmethode
5 BEISPIEL P1	4,3	30	
BEISPIEL P2	2,7	29	
BEISPIEL P3	5	19	
10 Quelltest			Prüfmethode 4
BEISPIEL P1	0	3	
BEISPIEL P2	0	3	
15 BEISPIEL P3	0	2,5	
komplexe Viskosität bei T=110°C, f=0,1 rad/s [Pas]			Prüfmethode 6
BEISPIEL P1	7,3*10 <sup>4</sup>	1,18*10 <sup>5</sup>	
20 BEISPIEL P2	6,5*10 <sup>4</sup>	1,19*10 <sup>5</sup>	
BEISPIEL P3	5,1*10 <sup>4</sup>	1,01*10 <sup>5</sup>	

[0087] Die Vernetzungsreaktion ist anhand der Meßwerte deutlich zu erkennen.

25 [0088] Die Beispiele P4 bis P6 zeigen Schmelzhaftkleberrezepturen, die mit dem Verfahren gemäß Beispiel P1 hergestellt wurden.

[0089] Im ersten Verfahrensschritt wurden jeweils die Rezepturbestandteile Naturkautschuk, Synthetikautschuke, Silox actif, Alterungsschutzmittel und Weißöl mit einer Mischzeit von 4 Minuten im Innenmischer gemischt. Die übrigen Rezepturbestandteile wurden im zweiten Verfahrensschritt zudosiert. Die Beschichtung erfolgte jeweils nach dem oben beschriebenen 2-Walzenverfahren. Die Schmelzhaftkleber und die beschichteten Klebebänder wurden nach 4 Tagen Lagerzeit bei Raumklima sowie nach 7 Tagen Temperung bei 70 °C geprüft, alle Beispiele zeigen eine eindeutige Vernetzung. Die Ergebnisse sind in Tabellenform gezeigt.

35

40

45

50

55

## Beispiel P4

[0090]

5

10

15

20

25

30

		Phr	
	SVR 5L	78	
	Neoprene WRT	22	
	Staybelite Resin	46	
	Vukarsen PA 510	6,0	
	Dercolyte S 115	22	
	Silox actif	20	
	Weißöl	6	
	Summe	200	
		Lagerung 4 Tage bei Raumtemperatur	Lagerung 7 Tage bei 70 °C Meßmethode
	Schertest 20 N auf Stahl [min]	32	180 PSTC 7
	Klebkraft auf Stahl [N/cm]	4,2	3,8 AFERA 4001
	Gelwert	7,7	Nicht betimmt Prüfmethode 3
	Quelltest	0	1 Prüfmethode 4
	komplexe Viskosität bei T=110°C, f=0,1 rad/s [Pas]	6,04e+04	9,01e+04 Prüfmethode 6

35

40

45

50

55

## Beispiel P5

[0091]

5

10

15

20

25

30

		phr	
	SVR 5L	78	
	EXXON®Chlorobutyl	22	
	Staybelite Resin	46	
	Vulkarasen PA510	6,0	
	Dercolyte S 115	22	
	Silox actif	20	
	Weißöl	6	
	Summe	200	
		Lagerung 4 Tage bei Raumtemperatur	Lagerung 7 Tage bei 70 °C Meßmethode
	Schertest 20 N auf Stahl [min]	38	629 PSTC 7
	Klebkraft auf Stahl [N/cm]	4,1	3,5 AFERA 4001
	Gelwert	7,4	nicht bestimmt Prüfmethode 3
	Quelltest	0	1 Prüfmethode 4
	komplexe Viskosität bei T=110°C, f=0,1 rad/s [Pas]	6,53e+04	9,37e+04 Prüfmethode 6

35

40

45

50

55

## Beispiel P6

[0092]

5

10

15

20

25

30

		phr	
	SVR 5L	78	
	Polysar Brombutyl X2	22	
	Staybelite Resin	46	
	Vulkarase PA510	6,0	
	Dercolyte S 115	22	
	Silox actif	20	
	Weißöl	6	
	Summe	200	
		Lagerung 4 Tage bei Raumtemperatur	Lagerung 7 Tage bei 70°C
	Schertest 20 N auf Stahl [min]	25	7406
	Klebkraft auf Stahl [N/cm]	2,9	2,7
	Gelwert	9,1	nicht bestimmt
	Quelltest	0	4
	komplexe Viskosität bei T=110°C, f=0,1 rad/s [Pas]	7,79e+04	1,37e+05
			Meßmethode
			PSTC 7
			AFERA 4001
			Prüfmethode 3
			Prüfmethode 4
			Prüfmethode 6

35

40

45

50

55

## Beispiel P7

[0093]

5

10

15

20

25

30

		Phr	
	SVR 5L	100,00	
	Staybelite Resin	38	
	Hercotac 205	11	
	Vulkarsen PA510	19	
	Silox actif	17	
	Sontal	3,8	
		Lagerung 4 Tage bei Raumtemperatur	Lagerung 7 Tage bei 70 °C
	Schertest 20 N auf Stahl [min]	103	> 10000
	Klebkraft auf Stahl [N/cm]	2,9	2,5
	Gelwert	7,1	nicht bestimmt
	Quelltest	0	6
	komplexe Viskosität bei T=110°C, f=0,1 rad/s [Pas]	1,60e+05	5,42e+05
			Meßmethode
			PSTC 7
			AFERA 4001
			Prüfmethode 3
			Prüfmethode 4
			Prüfmethode 6

## Beispiel P8

[0094]

35

40

45

50

55

		phr	
	SVR 5L	100	
	Staybelite Resin	19	
	Hercotac 205	37	
	Harz SP 1056	11	
	Silox actif	19	
		Lagerung 4 Tage bei Raumtemperatur	Lagerung 7 Tage bei 70°C
	Schertest 20 N auf Stahl [min]	324	> 10000
	Klebkraft auf Stahl [N/cm]	2,5	2,4
	Gelwert	5,3	nicht bestimmt
	Quelltest	1	6
	komplexe Viskosität bei T=110°C, f=0,1 rad/s [Pas]	1,60e+05	3,42e+05
			Meßmethode
			PSTC 7
			AFERA 4001
			Prüfmethode 3
			Prüfmethode 4
			Prüfmethode 6



**Beispiel P9**

[0095] Es wurde ein Abdeckband gemäß dem Verfahren aus Beispiel P3 hergestellt und gemäß Prüfmethode 5 untersucht. Der Abfall des Verlustwinkel  $\tan \delta$  bei Temperaturen über 130 °C zeigt den Vernetzungsvorgang des Schmelzhaftklebers auf dem Papierträger während des Meßvorganges (siehe Figur 1).

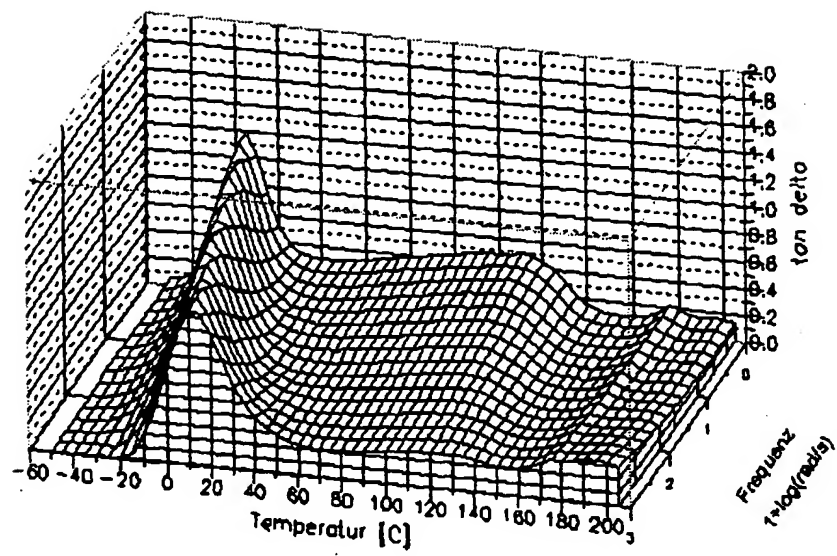
	phr
SVR 5L	100
Staybelite Resin	50
Vulkarasen PA510	10
Silox actif	33
Weißöl	15
Dercolyte S 115	42

**Patentansprüche**

1. Schmelzhaftkleber auf der Basis eines oder mehrerer nicht-thermoplastischer Elastomerer, mindestens bestehend aus
  - 100 Masseteilen des oder der nicht-thermoplastischen Elastomere,
  - 1 bis 200 Masseteilen eines oder mehrerer klebrigmachender Harze,
  - 1 bis 100 Masseteilen eines oder mehrerer reaktiver Phenolharze mit Methyolgehalten von 1 bis 20 Gew.-% bezogen auf das reaktive Phenolharz,
  - 1 bis 100 Masseteilen von beschleunigenden Substanzen.
2. Schmelzhaftkleber nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die nicht-thermoplastischen Elastomere ausgewählt sind aus der Gruppe der Naturkautschuke, der statistisch copolymersierten Styrol-Butadien-Kautschuke (SBR), der Butadien-Kautschuke (BR), der synthetischen Polyisoprene (IR), der Butyl-Kautschuke (IIR), und der Etylen-Vinylacetat-Copolymeren (EVA).
3. Schmelzhaftkleber nach Anspruch 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß er basiert auf einem Polymerblend von einem oder mehreren der nicht-thermoplastischen Elastomeren und einem oder mehreren thermoplastischen Elastomeren ausgewählt aus der Gruppe, der Polypropylene, der Polyethylene, der Metallocen katalysierten Polyolefinen, der Polyester, der Polystyrolen, und der Blockcopolymeren Synthesekautschuke.
4. Schmelzhaftkleber nach den Ansprüchen 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die vernetzungsbeschleunigenden Substanzen ausgewählt sind aus der Gruppe der Chloroprene, chlorierten Butylkautschuke, bromierten Butylkautschuke und der chloresulfonierten Polyethylene oder aus der Gruppe der Metalloxide, der Gruppe der organischen Säuren oder ihrer Salze, insbesondere der säuregruppenhaltigen Harze, der Metallstearate und der Metallresinate.
5. Schmelzhaftkleber nach den Ansprüchen 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß die reaktiven Phenolharze halogeniert sind und einen Halogengehalt von 1 bis 20 Gew.-%, bezogen auf das reaktive Phenolharz aufweisen.
6. Schmelzhaftkleber nach den Ansprüchen 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß das reaktive Phenolharz aus einem Gemisch unterschiedlicher reaktiver Phenolharze, welche sich durch unterschiedliche Reaktivitäten auszeichnen.
7. Schmelzhaftkleber nach Anspruch 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß dem Schmelzhaftkleber Füllstoffe zugesetzt sind, insbesondere ausgewählt aus der Gruppe der Metalloxide, Kreiden, gefällter oder pyrogener Kieselsäuren, Voll- oder Hohlglaskugeln, der Mikrobällons, der Ruße und/oder der Glas- oder der Polymerfasern.
8. Schmelzhaftkleber nach zumindest einem der vorherigen Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß dem Schmelz-

haftkleber Weichmacher zugesetzt sind, insbesondere ausgewählt aus der Gruppe der paraffinischen oder naphthenischen Öle, der oligomeren Nitrilkautschuke, der flüssigen Isoprenkautschuke, der Oligobutadiene, der Weichharze, der Wollfette und/oder der Raps- und Rhizinusöle.

- 5 9. Selbstklebender Artikel, erhalten nach mindestens einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß auf ein bahnförmiges Material zumindest einseitig die Schmelzhaftkleber aufgetragen wird.
- 10 10. Selbstklebender Artikel nach zumindest einem der vorherigen Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Dicke der Schmelzhaftkleber auf dem bahnförmigen Material beträgt zwischen 5 µm und 3000 µm, vorzugsweise zwischen 15 µm und 150 µm.
- 15 11. Selbstklebender Artikel nach zumindest einem der vorherigen Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß auf ein beidseitig antiadhäsiv beschichtetes Trennpapier der Schmelzhaftkleber in einer Dicke aufgetragen ist von 20 µm bis 3000 µm, besonders 40 µm bis 1500 µm.
- 20 12. Verfahren zur Herstellung von selbstklebenden Artikeln, insbesondere zur Herstellung hochleistungsfähiger selbstklebender Artikel wie Bänder oder Etiketten, gekennzeichnet dadurch, daß die Beschichtung des Schmelzhaftklebers mit Hilfe eines Mehrwalzenauftragswerkes erfolgt, das zwei bis fünf Walzen aufweist.
- 25
- 30
- 35
- 40
- 45
- 50
- 55



Figur 1



(19)

Europäisches Patentamt  
European Patent Office  
Office européen des brevets



(11)

**EP 1 077 244 A3**

(12)

## EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(88) Veröffentlichungstag A3:  
05.09.2001 Patentblatt 2001/36

(51) Int Cl.7: **C09J 107/00, C09J 161/04,**  
**C08L 61/06**

(43) Veröffentlichungstag A2:  
21.02.2001 Patentblatt 2001/08

(21) Anmeldenummer: **00116584.4**

(22) Anmeldetag: **01.08.2000**

(84) Benannte Vertragsstaaten:  
**AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU**  
**MC NL PT SE**  
Benannte Erstreckungsstaaten:  
**AL LT LV MK RO SI**

(30) Priorität: **18.08.1999 DE 19939074**

(71) Anmelder: **Beiersdorf AG**  
**20245 Hamburg (DE)**

(72) Erfinder:  
• **Burmeister, Axel**  
**22307 Hamburg (DE)**  
• **Hansen, Sven**  
**20255 Hamburg (DE)**  
• **Leydecker, Helko**  
**24730 Neustadt/Holstein (DE)**  
• **Kreft, Christian**  
**21077 Hamburg (DE)**  
• **Stähr, Jochen**  
**30179 Hannover (DE)**

(54) **Verwendung von reaktiven Phenolharzen bei der Herstellung von hochviskosen selbstklebenden Massen**

(57) Schmelzhaftkleber auf der Basis eines oder mehrerer nicht-thermoplastischer Elastomerer, mindestens bestehend aus 100 Masseteilen des oder der nichtthermoplastischen Elastomere, 1 bis 200 Masse-

teilen eines oder mehrerer klebrigmachender Harze, 1 bis 100 Masseteilen eines oder mehrerer reaktiver Phenolharze mit Methylolgehalten von 1 bis 20 Gew.-% bezogen auf das reaktive Phenolharz, 1 bis 100 Masseteilen von beschleunigenden Substanzen.

**EP 1 077 244 A3**



Europäisches  
Patentamt

# EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung  
EP 00 11 6584

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl.7)
X	US 3 597 377 A (BEREJKA ANTHONY J ET AL) 3. August 1971 (1971-08-03) * Anspruch 1 * * Beispiele A-C; Tabelle VI *	1-12	C09J107/00 C09J161/04 C08L61/06
X	US 5 760 135 A (KORPMAN DENNIS ET AL) 2. Juni 1998 (1998-06-02) * Beispiel VI *	1-12	
X	US 4 028 292 A (KORPMAN RALF) 7. Juni 1977 (1977-06-07) * Tabelle B *	1-12	
A	EP 0 668 335 A (BEIERSDORF AG) 23. August 1995 (1995-08-23) * Beispiele 1-4 *	1-12	
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 018, no. 485 (C-1248), 9. September 1994 (1994-09-09) & JP 06 158008 A (NITTO DENKO CORP), 7. Juni 1994 (1994-06-07) * Zusammenfassung *		RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int.Cl.7) C09J C08L
A	DATABASE WPI Section Ch, Week 199011 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A18, AN 1990-080389 XP002152949 & JP 00 234680 A (HITACHI CHEM CO LTD), 5. Februar 1990 (1990-02-05) * Zusammenfassung *	1	
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Rechenort DEN HAAG		Abschlußdatum der Recherche 11. Juli 2001	Prüfer Paalman, R
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : mündliche Offenbarung P : Zwischenliteratur		T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus anderen Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument	

EPO FORM 150 (03.92) (P.O. 4/93)

**ANHANG ZUM EUROPÄISCHEN RECHERCHENBERICHT  
ÜBER DIE EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG NR.**

EP 00 11 6584

In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obengenannten europäischen Recherchenbericht angeführten Patentedokumente angegeben.  
Die Angaben über die Familienmitglieder entsprechen dem Stand der Datei des Europäischen Patentamts am  
Diese Angaben dienen nur zur Unterrichtung und erfolgen ohne Gewähr.

11-07-2001

Im Recherchenbericht angeführtes Patentedokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 3597377 A	03-08-1971	BE 732582 A	06-11-1969
		DE 1922818 A	13-11-1969
		FR 2007929 A	16-01-1970
		GB 1255204 A	01-12-1971
		NL 6906897 A	10-11-1969
US 5760135 A	02-06-1998	US 5274036 A	28-12-1993
		AU 2660695 A	04-01-1996
		WO 9533794 A	14-12-1995
		US 5587237 A	24-12-1996
		AT 184622 T	15-10-1999
		AU 678793 B	12-06-1997
		AU 5607694 A	08-06-1994
		BR 9307453 A	01-06-1999
		DE 69326477 D	21-10-1999
		DE 69326477 T	03-02-2000
		EP 0670864 A	13-09-1995
		JP 8506127 T	02-07-1996
		KR 187961 B	01-06-1999
		NZ 258417 A	29-01-1997
		WO 9411437 A	26-05-1994
US 4028292 A	07-06-1977	BR 7503223 A	27-04-1976
		DE 2522995 A	11-12-1975
EP 0668335 A	23-08-1995	DE 4404955 A	24-08-1995
JP 06158008 A	07-06-1994	JP 2902232 B	07-06-1999
JP 0234680 A		KEINE	

EPO FORM P/001

Für nähere Einzelheiten zu diesem Anhang : siehe Amtsblatt des Europäischen Patentamts, Nr. 12/82

**EP1077244 A2**

**Use of reaktive phenolic resins in the preparation of highly viscous, self-adhesive materials**  
Beiersdorf AG

**Inventor(s):** Burmeister, Axel ; Hansen, Sven ; Leydecker, Heiko ; Kreft, Christian ; Stähr, Jochen

**Application No.** EP00116584 EP, **Filed** 20000801, **A2 Published** 20010221, **A3 Published** 20010905

**Abstract:**

**Hot-melt adhesive, useful in the production of self-adhesive tape and labels, comprises non-thermoplastic elastomer(s), a tackifier resin, methylol-containing reactive phenolic resin and accelerators**

Hot- melt adhesives (I) based on non-thermoplastic elastomer(s) comprise (parts by weight), a non-thermoplastic elastomer(s) (II) (100); a tackifier resin (III) (1-200); reactive phenolic resin(s) with a methylol content of 1-20 wt% (IV) (1-100); and accelerators (V) (1-100).

Independent claims are also included for (i) self-adhesive articles comprising a strip of base material coated on at least one side with (I); (ii) a process for the production of self-adhesive articles, especially high-performance articles such as self-adhesive tape or labels, by coating (I) onto the article using a multi-roll coater with 2-5 rollers.

**Int'l Class:** C09J10700; C09J16104

**Priority:** DE 19939074 19990818

**Designated States:** AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU MC NL PT SE

**Patents Cited:**

US3597377 (X) [0]

US5760135 (X) [0]

US4028292 (X) [0]

EP0668335 (A) [0]

JP6158008 [0]

JP2034680 [0]

**Non-Patent Citations:**

- PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 018, no. 485 (C-1248), 9. September 1994 (1994-09-09) & JP 06 158008 A (NITTO DENKO CORP), 7. Juni 1994 (1994-06-07)
- DATABASE WPI Section Ch, Week 199011 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A18, AN 1990-080389 XP002152949 & JP 02 034680 A (HITACHI CHEM CO LTD), 5. Februar 1990 (1990-02-05)

**Patents Citing this One:** No US, EP, or WO patents/search reports have cited this patent.